

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-255528

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

B01J 13/00

B01J 19/00

B41J 2/01

B41M 5/00

B82B 1/00

B82B 3/00

C09D 11/00

(21)Application number : 2001-283301

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 18.09.2001

(72)Inventor : AKIYAMA KOJI
MATSUO MIKIKO
SHIRATORI TETSUYA
KUROKAWA HIDEO

(30)Priority

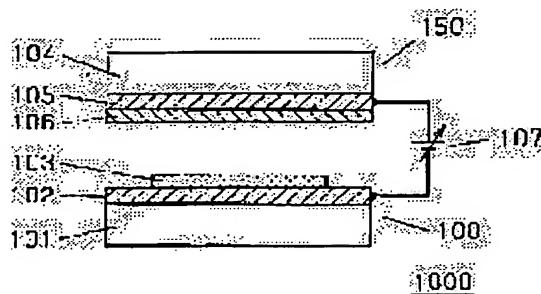
Priority number : 2000281546 Priority date : 18.09.2000 Priority country : JP

(54) FINE PARTICLE DISPERSED LIQUID AND ITS PRODUCING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a liquid in which fine particles having pseudo-one-dimensional shape like carbon nanotube or graphite nanotube, or the like, easy to coagulate are dispersed, its producing method, a method for efficiently refining particles, a uniform film of the fine particles with high density, an electron discharge element capable of discharging a long life electron stably and efficiently, and a facial luminescence apparatus, an apparatus for displaying an image, a solid vacuum device, a plasma display panel and a liquid crystal displaying apparatus.

SOLUTION: A first conductive electrode is formed on a supporting part. The dispersed liquid of carbon nanotube or graphite nanotube dispersed in a dipolar non-proton solvent is coated by dropping or printing on the first conductive electrode and then the film containing the fine particles is layered.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-255528

(P2002-255528A)

(43)公開日 平成14年9月11日(2002.9.11)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 2 C 0 5 6
B 0 1 J 13/00		B 0 1 J 13/00	B 2 H 0 8 6
19/00		19/00	K 4 G 0 4 6
			N 4 G 0 6 5
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	E 4 G 0 7 5
審査請求 未請求 請求項の数34 O L (全 19 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2001-283301(P2001-283301)

(22)出願日 平成13年9月18日(2001.9.18)

(31)優先権主張番号 特願2000-281546(P2000-281546)

(32)優先日 平成12年9月18日(2000.9.18)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 秋山 浩二

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松尾 三紀子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

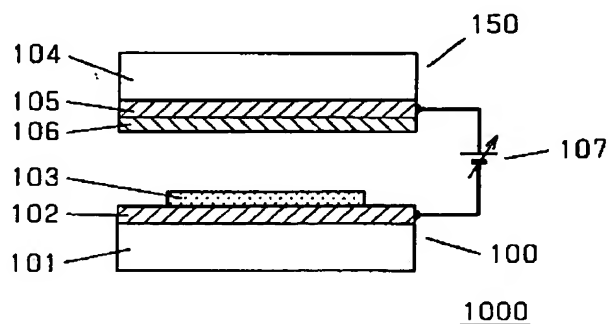
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微粒子分散液およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 凝集し易いカーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーなどのように擬一次元形状を有する微粒子を均一に分散した分散液およびその製造方法、効率の良い微粒子の精製方法、微粒子の密度が高く、且つ均一な微粒子皮膜、および長寿命で電子が安定に、高効率で放出できる低コストの電子放出素子および面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスおよびプラズマディスプレイパネルおよび液晶表示装置を提供する。

【解決手段】 支持部材の上に第1の導電性電極を形成し、双極性非プロトン溶剤にカーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーを分散した分散液を第1の導電性電極上に滴下または印刷により塗布して微粒子皮膜を積層する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に微粒子を分散したことを特徴とする微粒子分散液。

【請求項2】 微粒子が、擬一次元形状を有することを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散液。

【請求項3】 微粒子の擬一次元形状の長さが、100nm～0.1mmの範囲であることを特徴とする請求項2に記載の微粒子分散液。

【請求項4】 微粒子が、炭素、窒化珪素、窒化ホウ素、金属硫化物を主成分とすることを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散液。

【請求項5】 微粒子が、少なくともカーボンナノチューブまたはグラファイトナノファイバー、炭素繊維からなることを特徴とする請求項2に記載の微粒子分散液。

【請求項6】 微粒子の粒径が概ね10nm～概ね10μmの範囲であることを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散液。

【請求項7】 微粒子が、蛍光体であることを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散液。

【請求項8】 双極性非プロトン溶剤分子の双極子モーメントの大きさが 1×10^{-29} (C・m)以上 3×10^{-29} (C・m)以下であることを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散液。

【請求項9】 有機溶剤が、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、ニトロベンゼン、ジメチルアセトアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、シアノ酢酸エチル、アセトニトリル、1,3-ジメチルー2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素、フルフラール、ジメチルホルムアミド、ホルムアミド、O-ニトロアニソール、ニトロエタン、ニトロプロパン、2-ニトロプロパンのうち、少なくとも1種類以上を概ね体積比1%以上含むことを特徴とする請求項1に記載の微粒子分散液。

【請求項10】 双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤中で微粒子を移動させることにより、前記微粒子を分散することを特徴とする微粒子分散液の製造方法。

【請求項11】 微粒子を移動させる手段が、有機溶剤の攪拌あるいは前記有機溶剤への超音波照射であることを特徴とする請求項10に記載の微粒子分散液の製造方法。

【請求項12】 微粒子を含む混合物を双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤中に分散させる第1の工程と、前記第1の工程で得られた分散液より前記微粒子を選別、抽出する第2の工程から少なくとも構成されることを特徴とする微粒子の精製方法。

【請求項13】 第1の工程が、少なくとも有機溶剤の攪拌あるいは前記有機溶剤への超音波照射であることを

特徴とする請求項12に記載の微粒子の精製方法。

【請求項14】 第2の工程が、少なくとも遠心分離あるいは濾過によるものであることを特徴とする請求項12に記載の微粒子の精製方法。

【請求項15】 双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に微粒子を分散したことを特徴とするインクジェット用インク。

【請求項16】 双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に微粒子を分散した分散液を支持部材の上に塗布する第1の工程と、前記有機溶剤を揮発し乾燥する第2の工程を少なくとも行うことにより、前記支持部材上に前記微粒子の皮膜を形成することを特徴とする微粒子の皮膜形成方法。

【請求項17】 双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に微粒子を分散した分散液を作成する第1の工程と、前記分散液より前記微粒子を精製抽出する第2の工程と、前記精製抽出した微粒子を支持部材の上に塗布する第3の工程を少なくとも行うことにより、前記支持部材上に前記微粒子の皮膜を形成することを特徴とする微粒子の皮膜形成方法。

【請求項18】 少なくとも、支持部材と前記支持部材上に形成された第1の導電性部材と、前記第1の導電性部材に接し請求項16または17に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材と、前記第1の導電性部材に対して正にバイアスされる第2の導電性部材を備えたことを特徴とする電子放出素子。

【請求項19】 少なくとも、支持部材と前記支持部材上に形成された第1の導電性部材と、前記第1の導電性部材に接し請求項16または17に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材と、前記電子放出部材から電子を引き出すための引き出し電極と、前記第1の導電性部材に対して正にバイアスされる第2の導電性部材を備えたことを特徴とする電子放出素子。

【請求項20】 電子放出部材に非プロトン性溶媒分子が含まれることを特徴とする請求項18または19に記載の電子放出素子。

【請求項21】 電子放出部材に窒素化合物が含まれることを特徴とする請求項18または19に記載の電子放出素子。

【請求項22】 請求項18に記載の電子放出素子を含む面発光装置であって、前記電子放出素子の第2の導電性部材上に蛍光体が配置されていることを特徴とする面発光装置。

【請求項23】 少なくとも請求項18に記載の電子放出素子を複数個含む画像表示装置であって、前記電子放出素子の第2の導電性部材上に蛍光体層が配置され、複数の電子放出部材から放出された電子により画像を表示することを特徴とする画像表示装置。

【請求項24】 複数のストライプ形状の第1の導電性部材と引き出し電極とが互いに交差する交差部を複数個

形成するように配置され、前記交差部の各々において前記第1の導電性部材に接し請求項16または17に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材が設けられ、前記電子放出部材から放出された電子が前記引出し電極に設けられた開口部を通過し、前記第1の導電性部材に対して正にバイアスされる第2の導電性部材上の蛍光体層に到達することによって画像を表示することを特徴とする画像表示装置。

【請求項25】 窒素化合物を吸収するゲッターを備えていることを特徴とする請求項23または24に記載の画像表示装置。

【請求項26】 蛍光体層が、蛍光体微粒子を双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に分散した液を塗布することによって形成されたものであることを特徴とする請求項23または24に記載の画像表示装置。

【請求項27】 少なくとも対向する1対のガラス基板間に形成された放電空間内で発生した紫外線を蛍光体層に照射し、可視光に変換して画像表示を行うガス放電パネルにおいて、蛍光体層が、蛍光体微粒子を双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に分散した液を塗布することによって形成されたものであることを特徴とするガス放電パネル。

【請求項28】 窒素化合物を吸収するゲッターを備えていることを特徴とする請求項27に記載のガス放電パネル。

【請求項29】 少なくとも、支持部材と前記支持部材上に形成された第1の導電性部材と、前記第1の導電性部材に接し請求項16または17に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材と、前記第1の導電性部材に対して正にバイアスされる第2の導電性部材を備えた電子放出素子を真空容器内に配設して構成されていることを特徴とする固体真空デバイス。

【請求項30】 少なくとも、第1の導電性部材と第2の導電性部材の間に電子放出部材から電子を引き出すための引き出し電極を備えたことを特徴とする請求項29に記載の固体真空デバイス。

【請求項31】 引き出し電極を複数備えたことを特徴とする請求項30に記載の固体真空デバイス。

【請求項32】 少なくとも2枚の基板をスペーサを介して張り合わせて構成される画像表示装置において、前記スペーサが双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に前記スペーサが分散された分散液を少なくとも一方の前記基板上に塗布乾燥して形成されていることを特徴とする画像表示装置。

【請求項33】 スペーサが、球もしくは円柱形状であることを特徴とする請求項32に記載の画像表示装置。

【請求項34】 2枚の基板間に、液晶が充填されていることを特徴とする請求項32に記載の画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、微粒子分散液およびその製造方法、および微粒子の精製方法、および微粒子の皮膜形成方法、およびその形成方法により製造される電子放出素子およびそれを用いた面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスに関し、より具体的には、カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーのように形状に異方性を有する炭素微粒子の分散液およびその製造方法、およびそれらの炭素微粒子の精製方法、およびそれらの炭素微粒子の皮膜形成方法、およびその形成方法により製造したそれらの炭素微粒子を冷陰極部材に使用した電子放出素子およびそれを用いた面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスに関する。中でもカーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーのようなシートからなるグラファイト構造を有する微粒子は、この分散液や精製によってトランジスタやダイオード等の電子デバイスや二次電池や水素貯蔵装置を構成する場合に使用される。また、不定形状あるいは板状の形状を有する粒子の中でも μm オーダーの粒径で、粒子サイズの小さい蛍光体粉末を均一に分散したペーストを作製し、このペーストを使ってプラズマディスプレイパネルなどガス放電パネルの蛍光体層を形成する方法にも関する。

【0002】

【従来の技術】 電界放出型陰極（冷陰極）としては、微小な三角錐状のエミッタチップを多数配置したスピント（Spindt）型と呼ばれるものが一般的である（米国特許3665241号公報参照）。このスピント型エミッタは、製造プロセス的に多数のエミッタチップを精度良く構成することが難しく、面発光装置や画像表示装置に応用する場合に大面積化が困難という問題があった。また、スピント型エミッタでは電界がチップ先端に集中するため、電子放出により発生したイオンがチップ先端に衝突し損傷を与える。その結果、電子放出が不安定になったり、エミッタの寿命が短いという本質的課題があった。

【0003】 このようなスピント型エミッタの問題を解決するための新しいエミッタ材料として、カーボンファイバー、カーボンナノチューブおよびグラファイトナノファイバーのように炭素六員環構造、すなわちグラファイト構造を含む炭素微粒子が注目されている（例えば、特願平10-171909号、または特開2000-86219号公報参照）。これらの炭素微粒子は一方に長い擬一次元形状をしており、電界放出の際にその端部に電界集中するため電子放出が容易に起こる。また、化学的に安定で、機械的にも強靱であることが、従来のスピント型の問題点を解決するエミッタ材料として、有望視されている。

【0004】 これらの炭素微粒子を用いたエミッタの形成方法としては、炭素微粒子を溶媒に分散した懸濁液を作製し、キャスト、スクリーン印刷、滴下、インクジェ

ット印刷などの印刷技術を用いて基板となる支持部材上に懸濁液のパターンを形成した後、溶媒を乾燥して所望形状を得るというものが一般的である。

【0005】また、上述の炭素微粒子の懸濁液を作製する場合、有機溶媒が一般的に使用され、その一例としてエーテル、ベンゼン、酢酸エチル、クロロホルム、イソプロピルアルコール、エタノール、アセトン、トルエン（特開2000-72422号公報）、ジエチルエーテル（特開2000-86219号公報）の使用が有効であることが開示されている。さらに、上記有機溶媒の代わりに界面活性剤を混合した水溶液を使用した例に付いても開示されている（特開2000-72422号公報）。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の炭素微粒子の懸濁液を作製する場合、上記の有機溶媒を使用しても炭素微粒子を充分分散できないという問題があった。炭素微粒子が擬一次元形状をしているために、微粒子間で互いに絡み易く、凝集し易いという理由からである。その現象の一例を挙げると、超音波を微粒子と溶媒の混合液に照射しても全く分散しなかったり、超音波を照射している間は分散できても照射を終えると直ちに凝集が始まったり、微粒子の濃度が薄い場合では分散できても高い濃度の場合ではいくら分散を試みても凝集体が残ってしまう、などである。このような状況の中では、上記の有機溶媒を用いて炭素微粒子の懸濁液を作製し、一般的な印刷手法により炭素微粒子の皮膜を形成しようとしても、以下のような問題を生じていた。例えば、インクジェット印刷やディスペンサーを使った印刷の場合は微粒子の凝集体によってノズルが詰まったり、スクリーン印刷の場合でもメッシュの目詰まりを生じたり、キャストや滴下による場合でも微粒子の凝集によって印刷面内における微粒子の密度にムラを生じるなどの不具合である。このような微粒子密度のムラは、微粒子皮膜を電子放出部材として電界電子放出素子を構成したときに、蛍光体からの発光輝度分布が不均一になって好ましくない。また、この不均一性により、電流密度の大きな領域が発生するため、電子放出部材の変質や劣化を生じ易く、動作が不安定であったり、素子寿命が短いという問題があった。

【0007】このような不具合を避けるために、分散する微粒子の密度を小さくして凝集を防ぎ印刷する手法が考えられるが、皮膜における微粒子の密度が低すぎ、1回の印刷では実用的な電子放出特性に程遠いものしか得られない。従って、所望の電子放出特性を得るためには、何度も重ねて印刷を行い微粒子皮膜を形成せねばならない。しかし、これを実現するためには高い印刷精度が要求されると共に、皮膜形成の製造コストが高くなるという問題が生じていた。

【0008】一方、界面活性剤を混ぜた水の場合は、上

記有機溶剤に比べて均一な分散ができる。しかし、溶媒を乾燥した後、微粒子の表面には界面活性剤が残留し、これが微粒子表面からの電子放出を妨げるという問題があり、電子放出素子を構成するためには不向きであった。

【0009】また、触媒を使った気相成長法で作製したカーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーには、不純物として触媒粒子が混在し、アーク放電で作製したカーボンナノチューブには、ほぼ球状の微粒子（ポリナノヘドロンと呼ばれている）が混在している。これらの不純物粒子は、多い場合には50%を超える割合で存在しており、電子放出効率の高い優れた電子放出部材を形成するためには、作製した直後の粗カーボンナノチューブや粗グラファイトナノファイバーから電子放出にほとんど寄与しないこれらの余計な粒子を除去する必要がある。これらの粒子を除去するための一般的な手法として遠心分離法がある。しかし、粗カーボンナノチューブや粗グラファイトナノファイバーにはこれらの不純物粒子がまわり付き、互いに絡み合っているため、当然のことながらまず、カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーだけでなく、不純物粒子も含めて溶媒に均一に分散しなければならない。これまで使用されていた従来例の有機溶媒では、上記のようにこれらの粒子の分散が十分でなく、遠心分離を行っても不純物粒子の除去がなされなかったという問題があった。

【0010】一方、蛍光体粉末のような不定形状の微粒子においても、プラズマディスプレイパネルのように蛍光体層をラインジェットで形成する場合に、蛍光体粒子を均一に分散した蛍光体ペーストの作製が必要である。しかし、蛍光体微粒子同士が、不定形状のため、凝集しやすい。従って、これまでは、均一に分散したペーストを作製するために、長時間のボールミルが行われていたが、長時間のボールミルは、蛍光体表面を機械的に擦るため表面にダメージが入り、発光効率が減少する問題があった。また、ボールミルで分散しても、ラインジェットでの印刷までの間にペースト内で凝集が始まり、ノズルが目詰まりする問題があった。

【0011】本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、その目的は、凝集し易いカーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーなどのように擬一次元形状を有する微粒子を均一に分散した分散液およびその製造方法、効率の良い微粒子の精製方法、微粒子の密度が高く、且つ均一な微粒子皮膜、および長寿命で電子が安定して、高効率で放出できる低コストの電子放出素子および面発光装置および画像表示装置および固体真空デバイスを提供することである。また、簡単に均一分散でき、かつノズルの目詰まりを起こし難い蛍光体ペーストを提供することである。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達するため、

請求項 1 の発明の微粒子分散液は、双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に形状に微粒子を分散したことを特徴とするものであり、双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に分散することにより、従来例の有機溶剤では凝集し易かった微粒子でも均一に分散できる。

【0013】請求項 2 の発明の微粒子分散液は、微粒子が擬一次元形状を有することを特徴とする。

【0014】請求項 3 の発明の微粒子分散液は、微粒子の擬一次元形状の長さが $100\text{nm} \sim 0.1\text{mm}$ の範囲であることを特徴とする。

【0015】請求項 4 の発明の微粒子分散液は、微粒子が炭素、窒化珪素、窒化ホウ素、金属硫化物を主成分とすることを特徴とする。

【0016】請求項 5 の発明の微粒子分散液は、微粒子が、少なくともカーボンナノチューブまたはグラファイトナノファイバー、炭素繊維からなることを特徴とする。

【0017】請求項 6 の発明の微粒子分散液は、微粒子の粒径が概ね $10\text{nm} \sim$ 概ね $10\mu\text{m}$ の範囲であることを特徴とする。

【0018】請求項 7 の発明の微粒子分散液は、微粒子が蛍光体であることを特徴とする。

【0019】請求項 8 の発明の微粒子分散液は、双極性非プロトン溶剤分子の双極子モーメントの大きさが $1 \times 10^{-29} (\text{C} \cdot \text{m})$ 以上 $3 \times 10^{-29} (\text{C} \cdot \text{m})$ 以下であることを特徴とする。

【0020】請求項 9 の発明の微粒子分散液は、有機溶剤が、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、炭酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸ジメチル、アセトニトリル、ニトロベンゼン、ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、シアノ酢酸エチル、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素、フルフラール、ホルムアミド、O-ニトロアニソール、ニトロエタン、ニトロプロパン、2-ニトロプロパンのうち、少なくとも 1 種類以上を概ね体積比 1% 以上含むことを特徴とする。

【0021】請求項 10 の発明は、請求項 1 に記載の微粒子分散液の製造方法であって、双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤中で微粒子を移動させることを特徴とするものであって、容易に、且つ素早く、均一な微粒子分散液を提供できる。

【0022】請求項 11 の発明は、請求項 1 に記載の微粒子分散液の製造方法であって、微粒子を移動させる手段が、有機溶剤の攪拌あるいは前記有機溶剤への超音波照射であることを特徴とする。

【0023】請求項 12 の発明の微粒子の精製方法は、微粒子を含む混合物を双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤中に分散させる第 1 の工程と、前記第

1 の工程で得られた分散液より前記微粒子を選別、抽出する第 2 の工程から少なくとも構成されることを特徴とするものであって、容易に、且つ効率の良い精製が行える。

【0024】請求項 13 の発明の微粒子の精製方法は、第 1 の工程が、少なくとも有機溶剤の攪拌あるいは前記有機溶剤への超音波照射であることを特徴とする。

【0025】請求項 14 の発明の微粒子の精製方法は、第 2 の工程が、少なくとも遠心分離あるいは濾過によるものであることを特徴とする。

【0026】請求項 15 の発明のインクジェット用インクは、双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に微粒子を分散したことを特徴とする。

【0027】請求項 16 の発明の微粒子の皮膜形成方法は、双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に形状に異方性を有する微粒子を分散した分散液を支持部材の上に塗布する第 1 の工程と、前記有機溶剤を揮発し、乾燥する第 2 の工程を少なくとも行うことにより、前記支持部材上に前記微粒子の皮膜を形成することを特徴とするものであって、微粒子の密度が均一な皮膜を提供できる。

【0028】請求項 17 の発明の微粒子の皮膜形成方法は、双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に形状に異方性を有する微粒子を分散した分散液を作成する第 1 の工程と、前記分散液より前記微粒子を精製抽出する第 2 の工程と、前記精製抽出した微粒子を支持部材の上に塗布する第 3 の工程を少なくとも行うことにより、前記支持部材上に前記微粒子の皮膜を形成することを特徴とするものであって、微粒子の密度が高く、且つ均一な皮膜を提供できる。

【0029】請求項 18 の発明の電子放出素子は、少なくとも、支持部材と前記支持部材上に形成された第 1 の導電性部材と、前記第 1 の導電性部材に接し請求項 16 または 17 に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材と、前記第 1 の導電性部材に対して正にバイアスされる第 2 の導電性部材を備えたことを特徴とするものであって、長寿命で電子が安定して、高効率で放出できる低コストの電子放出素子を実現できる。

【0030】請求項 19 の発明の電子放出素子は、少なくとも、支持部材と前記支持部材上に形成された第 1 の導電性部材と、前記第 1 の導電性部材に接し請求項 16 または 17 に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材と、前記電子放出部材から電子を引き出すための引き出し電極と、前記第 1 の導電性部材に対して正にバイアスされる第 2 の導電性部材を備えたことを特徴とするものであって、長寿命で電子が安定して、高効率で放出できる低コストの電子放出素子を実現できる。

【0031】請求項 20 の発明の電子放出素子は、電子放出部材に非プロトン性溶媒分子が含まれることを特徴

とする。

【0032】請求項21の発明の電子放出素子は、電子放出部材に窒素化合物が含まれることを特徴とする。

【0033】請求項22の発明は、請求項18に記載の電子放出素子を含む面発光装置であって、前記電子放出素子の第2の電極上に蛍光体が配置されていることを特徴とし、均一は発光が可能であると共に、従来の蛍光灯のように環境に有害な水銀を使わずに、構造が簡単で薄型の面発光装置を実現できる。

【0034】請求項23の発明は、少なくとも請求項18に記載の電子放出素子を複数個含む画像表示装置であって、前記電子放出素子の第2の導電性部材上に蛍光体層が配置され、複数個の電子放出部材から放出された電子により画像を表示することを特徴とし、明るさが均一であり、長寿命および高効率で、低コストの画像表示装置を実現できる。

【0035】請求項24の発明の画像表示装置は、複数のストライプ形状の第1の導電性部材と引き出し電極とが互いに交差する交差部を複数個形成するように配置され、前記交差部の各々において前記第1の導電性部材に接し請求項16または17に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材が設けられ、前記電子放出部材から放出された電子が前記引き出し電極に設けられた開口部を通過し、前記第1の導電性部材に対して正にバイアスされる第2の導電性部材上の蛍光体層に到達することによって画像を表示することを特徴とするものであって、明るさが均一であり、長寿命および高効率で、低コストの画像表示装置を実現できる。

【0036】請求項25の発明の画像表示装置は、窒素化合物を吸収するゲッターを備えていることを特徴とする。

【0037】請求項26の発明の画像表示装置は、蛍光体層が蛍光体微粒子を双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に分散した液を塗布することによって形成されたものであることを特徴とする。

【0038】請求項27の発明のガス放電パネルは、少なくとも対向する1対のガラス基板間に形成された放電空間内で発生した紫外線を蛍光体層に照射し、可視光に変換して画像表示を行うガス放電パネルにおいて、蛍光体層が、蛍光体微粒子を双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に分散した液を塗布することによって形成されたものであることを特徴とする。

【0039】請求項28の発明のガス放電パネルは、窒素化合物を吸収するゲッターを備えていることを特徴とする。

【0040】請求項29の発明の固体真空デバイスは、少なくとも、支持部材と前記支持部材上に形成された第1の導電性部材と、前記第1の導電性部材に接し請求項16または17に記載の方法で形成された微粒子の皮膜からなる電子放出部材と、前記第1の導電性部材に対し

て正にバイアスされる第2の導電性部材を備えた電子放出素子を真空容器内に配設して構成されていることを特徴とする。

【0041】請求項30の発明の固体真空デバイスは、少なくとも、第1の導電性部材と第2の導電性部材の間に電子放出部材から電子を引き出すための引き出し電極を備えたことを特徴とする。

【0042】請求項31の発明の固体真空デバイスは、引き出し電極を複数備えたことを特徴とする。

【0043】請求項32の発明の画像表示装置は、少なくとも2枚の基板をスペーサを介して張り合わせて構成される画像表示装置において、スペーサが双極性非プロトン溶剤を少なくとも含んだ有機溶剤に前記スペーサが分散された分散液を少なくとも一方の前記基板上に塗布乾燥して形成されていることを特徴とする。

【0044】請求項33の発明の画像表示装置は、スペーサが、球もしくは円柱形状であることを特徴とする。

【0045】請求項34の発明の画像表示装置は、2枚の基板間に、液晶が充填されていることを特徴とする。

【0046】本発明者は、鋭意研究の結果、従来の技術で説明した特開2000-72422号公報、特開2000-86219号公報に記載の有機溶媒では、カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバー、カーボンファイバーのように擬一次元形状を有する微粒子を均一に分散することが困難であり、この分散液を用いてこれらの微粒子皮膜からなる電子放出素子を構成しても、電子放出部材でも微粒子密度が不均一であるため、電子放出が均一でなく、動作が不安定で、短寿命であるとの知見を得た。そこで、本発明者は、その知見に基づいて本発明を行った。

【0047】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について説明する。なお、以下の実施形態の説明では、電子放出素子、面発光装置、画像表示装置、固体真空デバイスへの適用を例にとって本発明を説明するが、本発明の適用はそれらに限られるものではなく、陰極線管(CRT)、電子銃、電子ビーム蒸着機、電子顕微鏡など、電子源(電子エミッタ)または蛍光体層やスペーサなど微粒子によって構成される部材を必要とする様々なアプリケーションに適用可能である。

【0048】(実施の形態1)アーク放電法で作製した単層カーボンナノチューブを20~50%含む黒色固形物:200mgを試薬瓶に入れた各種有機溶剤(100ml)に混合し、周波数:45kHzの超音波を30分間照射して、分散液の作製を試みた。但し、ここで使用したカーボンナノチューブの形状は、直径:数nm、長さ:0.1 μ m~10 μ mである。そして、分散の良さの度合を評価するために、超音波照射終了後から液中に凝集体が浮遊し始める迄の時間t0を調べた。その結果を、使用した溶液の双極子モーメントと比誘電率の値と

併せて(表1)に示す。

【0049】

【表1】

溶液名	双極子モーメント $\times 10^{-30}(\text{C}\cdot\text{m})$	比誘電率	$t_0(\text{分})$	作製した 分散液名
トルエン	1.25	2.24	0	A
酢酸イソアミル	6.2	4.63	0	B
イソプロピルアルコール	5.6	18.62	0.5	C
エチルアルコール	4.8	24.55	0.5	D
メチルアルコール	5.7	32.70	1	E
アセトン	9.7	20.70	3	F
アセトニトリル	13.1	35.95	1000以上	G
N, N-ジメチルホルムアミド	12.8	37.0	1000以上	H
ジメチルスルホキシド	13.2	46.68	1000以上	I
ヘキサメチルリン酸トリアミド	18.0	29.6	1000以上	J
γ-ブチロラクトン	13.7	39.1	1000以上	K

【0050】なお、黒色固形物に含まれる単層カーボンナノチューブ以外のものは、ナノメートル(nm)サイズのほぼ球状のフラーレンやポリナノヘドロンで、炭素原子からなるものである。また、黒色固形物の量を2mg~500mgの範囲で変化させて有機溶剤の量は一定にして同様に実験してみたが、(表1)と同じ結果を得た。さらに、単層カーボンナノチューブの代わりに、多層カーボンナノチューブ、炭素、Siまたはホウ素の窒化物または酸化物からなるナノチューブ、あるいは金属硫化物からなるナノチューブの場合に付いても、上記と同様の検討を実施したところ、(表1)と同様な結果が得られることを確認した。また、上記アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトンの他に、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、ニトロベンゼン、N, N-ジメチルアセトアミド、シアノ酢酸エチル、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素、フルフラール、ホルムアミド、O-ニトロアニソール、ニトロエタン、ニトロプロパン、2-ニトロプロパンなど他の双極性非プロトン溶剤(双極子モーメントが $10 \times 10^{-30}(\text{C}\cdot\text{m})$ 以上のものであればここに挙げたものに限らない)を使用しても良好な分散液が得られること、これらの任意の組み合わせによる混合液を使用しても良好な分散液が得られることを確認した。

【0051】これらのナノチューブの分散時に照射する超音波のパワー密度についても調べた。パワー密度は、有機溶剤中を進行する超音波の、その進行方向に対して垂直な面における単位面積当たりの超音波のパワーで定

義した。有機溶剤に照射される超音波のパワー密度が、 $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ より小さい場合は何れの有機溶剤についても分散が不十分であり、 $1\text{W}/\text{cm}^2$ を越える場合は、有機溶剤中での気泡発生が著しく顕著になり、ナノチューブの分散が効率よく行われない。従って、微粒子の超音波照射による分散に於いては、超音波のパワー密度は $0.1\text{W}/\text{cm}^2$ 以上 $1\text{W}/\text{cm}^2$ 以下が好ましいと言える。

【0052】また、擬一次元形状ではないが、数nm~数十 μm の粒径を有するダイヤモンド粒子についても上記と同様に各種溶剤に対する分散の度合いを調べたところ、(表1)と同様な結果を得た。

【0053】(表1)より、ナノチューブを含む微粒子を溶液中に均一分散する上で分かることは、(1)誘電率の大きい溶液ほど分散に優れる、(2)プロトン(H+)供与性の溶剤(エチルアルコール、メチルアルコールなどのアルコール類)の場合は誘電率が大きくても分散は余り良くない、(3)非プロトン性の溶剤(表1)に於てアセトン~γ-ブチロラクトン間の溶剤)の使用が好ましいが、特に双極子モーメントの大きい双極性非プロトン溶剤の使用が特に好ましい、ということである。また、最適な双極子モーメントの大きさは、 $10 \times 10^{-30}(\text{C}\cdot\text{m})$ 以上であることが言える。

【0054】次に比較のために、カーボンナノチューブを含まない、フラーレンやポリナノヘドロンからなる黒色固形物を使って、上記と同様の実験を行った。結果を(表2)に示す。

【0055】

【表2】

溶液名	双極子モーメント $\times 10^{-30}$ (C·m)	比誘電率	t_0 (分)	作製した 分散液名
トルエン	1.25	2.24	0	A'
酢酸イソアミル	6.2	4.63	0	B'
イソプロピルアルコール	5.6	18.62	1000以上	C'
エチルアルコール	4.8	24.55	1000以上	D'
メチルアルコール	5.7	32.70	1000以上	E'
アセトン	9.7	20.70	1000以上	F'
アセトニトリル	13.1	35.95	1000以上	G'
N, N-ジメチルホルムアミド	12.9	37.0	1000以上	H'
ジメチルスルホキシド	13.2	46.68	1000以上	I'
ヘキサメチリン酸トリアミド	18.0	29.6	1000以上	J'
γ-ブチロラクトン	13.7	39.1	1000以上	K'

【0056】(表2)の結果より、ほぼ球状の等方的形状を有するフラーレンやポリナノヘドロンの場合は、プロトン性溶媒、非プロトン性溶媒に関わりなく、溶剤の誘電率が大きければ均一に分散できることが判明した。

(表1)との差は、微粒子形状にあると思われる。つまり、球状の等方的形状であれば、互いに絡み難く、凝集しにくいと思われる。従って、カーボンナノチューブのようにその形状に異方性を有する粒子(より詳しく記述するならば、アスペクト比の大きい擬一次元形状を有する粒子)を分散するには、溶剤分子の双極子モーメントの大きい双極性非プロトン溶剤を使用しなければならないと言える。

【0057】ナノチューブのような形状に異方性を有する粒子を分散するのに、双極性非プロトン溶剤の使用が何故有効であるのか、については以下のように推測している。球状の粒子に比べて擬一次元構造の粒子は互いに絡み易く、凝集し易いのは事実である。このような擬一次元構造の粒子が、溶液中に均一に分散するということは、粒子同士が互いに反発し合い、互いに距離をおいているためであると考えられる。このような状態が生じる1つの例として、以下のような現象を考えている。溶液中でナノチューブの表面は、電子分極した、大きい双極子モーメントをもつ分子で覆われており、表面を覆っている分子の分極の向きが揃って同じである。そのため、

1つ1つのナノチューブ表面は、見かけ上同じ極性に帯電した状態になっており、互いに静電的に斥力が働いてナノチューブは凝集しにくい。分子の電子分極の小さいプロトン性溶剤の場合は、上記のような現象を生じないため、ナノチューブが互いに絡み易く凝集し易いと思われる。

【0058】ここでは、微粒子を溶剤中に分散する手段として超音波を使用した。上記のように微粒子表面を溶剤分子で覆い、素早く均一な分散を促進するためには、溶剤中で微粒子を動かし、微粒子表面と溶剤分子が接する機会を増やすことが効果的である。その機会を増やす手段として、超音波を当てること、マグネティック・スターラーを用いたり回転ローラー上微粒子と分散液の入った容器を回転させるなどの攪拌が好ましい。

【0059】(実施の形態2)触媒を用いた気相成長法で作製したグラファイトナノファイバーを80~95%含む黒色粉末:200mgを試薬瓶に入れた各種有機溶剤(100ml)に混合し、周波数:45kHzの超音波を30分間照射して、分散液の作製を試みた。実施の形態1と同様にして、分散の良さの度合を評価したところ(表3)の結果を得た。

【0060】

【表3】

溶液名	双極子モーメント $\times 10^{-30}(\text{C}\cdot\text{m})$	比誘電率	t_0 (分)	作製した 分散液名
トルエン	1.25	2.24	0	L
酢酸イソアミル	6.2	4.63	0	M
イソプロピルアルコール	5.6	18.62	0	O
エチルアルコール	4.8	24.55	0	P
メチルアルコール	5.7	32.70	0	Q
アセトン	9.7	20.70	0	R
アセトニトリル	13.1	35.95	500	S
N, N-ジメチルホルムアミド	12.9	37.0	800	T
ジメチルスルホキシド	13.2	48.88	1000以上	U
ヘキサメチルリン酸トリアミド	18.0	29.6	1000以上	V
γ-ブチロラクトン	13.7	39.1	1000以上	W

【0061】カーボンナノチューブは1枚のグラフェンを巻いてできたチューブであるのに対し(c軸が繊維軸に対し垂直になる)、グラファイトナノファイバーは(グラファイトウィスカーとも呼ばれる)、微小なグラフェンが多数重なり合って連なり繊維状になったものである(c軸が繊維軸と平行になる)。ここで使用したのは、直径数十nm~数百nm、繊維長さ:1μm~50μmのものである。このように、カーボンナノチューブに比べて形状が大きい場合、カーボンナノチューブでは良く分散できた溶剤でもこの場合では分散の程度が幾分悪くなったものがある。しかし、傾向は(表1)と同様で、双極子モーメントの大きい溶剤(1×10⁻²⁹C・m以上)を使用すると分散の優れた分散液が得られる。アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミドでは、凝集が開始するまでの時間が1000分以下であるが、実用に充分供し得る値である。

【0062】また、黒色固形物の量を2mg~500mgの範囲で変化させて有機溶剤の量は一定にして同様に実験してみたが、(表3)と同じ結果を得た。

【0063】体積比としてアセトン:99%、残り1%を双極性非プロトン溶剤、例えばアセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトン、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、ニトロベンゼン、N, N-ジメチルアセトアミド、シアノ酢酸エチル、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、テトラメチル尿素、フルフラール、ホルムアミド、O-ニトロアニソール、ニトロエタン、ニトロプロパン、2-ニトロプロパンのいずれかとの混合液を使用した場合、少なくともt₀は500分以上になることを確認した。さらに、アセトンの

割合を減少させて双極性非プロトン溶剤の割合を増やした場合、t₀は幾分増加傾向であったが、逆にアセトンの割合を増やすと、双極性非プロトン溶剤の種類によってはt₀が著しく低下するものがあり、実用的でないことが判明した。次に、アセトンの代わりに、例えば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチレングリコール、アリルクロリド、ジメチルエーテル、ヒドラジン、プロピレンカーボネートなどのようなプロトン性溶剤または極性の小さい(双極子モーメントが3×10⁻²⁹C・m未満)非プロトン性溶剤を使用しても、アセトンの場合と同様の結果を得た。

【0064】また、グラファイトナノファイバーの代わりに、炭素繊維(直径:0.1μm~10μm、長さ:1μm~100μm)の粉末を使用して、上記と同様の検討を行ったところ、(表3)と同様の結果を得た。

【0065】(実施の形態3)実施の形態2で作製した分散液A~Kを使って、カーボンナノチューブの精製を行った。精製手順の一例である手順aを以下に示す。

【0066】(手順a1)分散液を5000rpm、5~30分間遠心分離する

(手順a2)遠心分離後の上澄み液を12000rpm~15000rpm、5~30分間遠心分離する

(手順a3)遠心分離後の上澄み液を除去し、沈殿物を集める

各分散液に於いて、精製処理後のカーボンナノチューブの含有率を電子顕微鏡(SEM)を使って調べた。その結果を(表4)に示す。

【0067】

【表4】

分散液	使用有機溶剤	カーボンナノチューブ 含有率(%)
A	トルエン	0
B	酢酸イソアミル	0
C	イソプロピルアルコール	25-55
D	エチルアルコール	25-55
E	メチルアルコール	30-60
F	アセトン	45-70
G	アセトニトリル	55-80
H	N, N-ジメチルホルムアミド	55-80
I	ジメチルスルホキシド	55-80
J	ヘキサメチルリン酸トリアミド	55-80
K	γ-ブチロラクトン	55-80

【0068】ここで、観察された単層カーボンナノチューブは、直径：3 nm～7 nm、長さ：0.1 μm～3 μmの比較的短く、且つ剛性の強そうな直線状のものであった。全く分散の出来なかったA、Bについては、1回目の遠心分離による上澄み液にはカーボンナノチューブは存在しておらず、含有率は0%であった。イソプロピルアルコールやエチルアルコールの場合は精製前の含有率と変わらず、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトンの場合は、精製前に比べて含有率はほぼ2倍に高くなっている。このように、精製後のカーボンナノチューブの含有率は、分散液の分散性が良いものほど高いことが認められる。

【0069】手順aによって分散液G～Kから精製抽出されたナノチューブを多く含む沈殿物は、溶剤が乾く前であれば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチレングリコール、アリルクロリド、アセトン、ジメチルエーテル、ヒドラジン、プロピレンカーボネートなどのようなプロトン性溶剤または極性の小さい（双極子モーメントが $3 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ 未満）非プロトン性溶剤を使用して、分散性の良い分散液を作製できることを確認した。この原因は、ナノチューブ表面に最初に使用した双極性非プロトン溶剤の分子が静電的に付着して覆っているためであり、その後

プロトン性溶剤や極性の小さい非プロトン溶剤を使用しても、ナノチューブ間で静電的斥力が働き、分散性が優れているものと考えられる。

【0070】（実施の形態4）実施の形態2で作製した分散液A～Kを使って、カーボンナノチューブの精製を行った。精製手順の一例である手順bを以下に示す。手順b2、手順b4において、沈殿物から分散液を作製する場合は、実施の形態1、2と同様に超音波照射やマグネティック・スターラーによる攪拌を行った。

【0071】（手順b1）分散液を5000 rpm、5～30分間遠心分離する

（手順b2）遠心分離後の上澄み液を除去し、沈殿物を集め、再度おなじ有機溶剤を加えて分散液を作製する

（手順b3）分散液を1000 rpm、3～10分間遠心分離する

（手順b4）遠心分離後の上澄み液を除去し、沈殿物を集め、再度おなじ有機溶剤を加えて分散液を作製する

（手順b5）手順b3～4を必要に応じて繰り返し、沈殿物を集める

実施の形態3と同様にして、最終的に得られた沈殿物をSEMを使って調べた。その結果を（表5）に示す。

【0072】

【表5】

分散液	使用有機溶剤	カーボンナノチューブ含有率(%)
A	トルエン	20-50
B	酢酸イソアミル	20-50
C	イソプロピルアルコール	25-55
D	エチルアルコール	25-55
E	メチルアルコール	30-60
F	アセトン	45-70
G	アセトニトリル	55-80
H	N, N-ジメチルホルムアミド	55-80
I	ジメチルスルホキシド	55-80
J	ヘキサメチルリン酸トリアミド	55-80
K	γ-ブチロラクトン	55-80

【0073】ここで、分散液F～Kから精製したものについて観察された単層カーボンナノチューブは、直径：3nm～7nm、長さ：5μm～50μmの比較的長く、且つ曲線状で柔軟なものであり、実施の形態3で精製したナノチューブとは形態の異なるものであった。つまり、アーク放電で作製した単層カーボンナノチューブには大きく分けて2種類の形態のものが存在することが判明した。全く分散の出来なかったA、Bについては、遠心分離を繰り返しても精製前と全く同じ状態であった。また、わずかに分散できるイソプロピルアルコール、エチルアルコールやメチルアルコールの場合は精製前の含有率より若干改善するに留まっているのに対し、アセトニトリル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、γ-ブチロラクトンの場合は、精製前に比べて含有率はほぼ2倍に高くなっている。実施の形態3と同様に、精製後のカーボンナノチューブの含有率は、分散液の分散性が良いものほど高いことが認められた。

【0074】手順bによって分散液G～Kから精製抽出されたナノチューブを多く含む沈殿物は、溶剤が乾く前であれば、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルアルコール、エチレングリコール、アリルクロリド、アセトン、ジメチルエーテル、ヒドラジン、プロピレンカーボネートなどのようなプロトン性溶剤または極性の小さい（双極子モーメントが $3 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$ 未満）非プロトン性溶剤を使用して、分散性の良い分散液を作製できることを確認した。従って、手順b2以降についてはこれらの溶剤を使って分散液を作製しても良い。また、手順b5では沈殿物抽出の手段として、遠心分離の代わりにメンブレンフィルターや濾紙を使った濾過を使用しても良い。

【0075】（実施の形態5）図1は、本発明の第1の

実施形態に係わる電子放出素子100、およびそれを用いた電界放出型面発光装置1000の概略構成図である。以下に、図1を参照しながら、電子放出素子100や電界放出型面発光装置1000の構成や製造方法を説明する。

【0076】まず、支持部材としてガラス基板101上に、第1の導電性電極102としてAl、Al-Li合金、Mg、Mg-Ag合金、Au、Pt、Ag、Fe、Ni、Cu、Cr、W、Mo、TaまたはTiなどの金属薄膜をスパッタ法あるいは真空蒸着法により、厚さ約0.01μm～約100μm、典型的には約0.05μm～約1μmに形成する。

【0077】次に、実施の形態1で作製した分散液Gを、実施の形態3と同様に手順aに従って精製し、第1の導電性電極102上に滴下した。滴下の雰囲気は、分散液溶剤の急激な乾燥を防止して均一な塗布を成し得るために、空気中に分散液Gの溶剤と蒸気を混合、あるいはその蒸気のみとした（蒸気濃度としては体積比10ppm～100%）。但し、塗布雰囲気に与える蒸気は、必ずしも分散液溶剤と同一種類の溶剤である必要性はなく、その溶剤よりも蒸気圧の高いものを使用してもよく、これらを混合しても良い。次に、分散液塗布後、空气中または減圧下で有機溶剤を揮発、乾燥した。この時のガラス基板101の温度は、溶剤の沸点未満～室温とした。このような温度範囲に設定する理由は、溶剤の沸点温度以上に加熱すると、乾燥時に皮膜内で溶剤の気泡が発生し、それがはじける際に微粒子を飛散させてしまうからであり、室温より低温にすると乾燥に時間がかかり実用的でないからである。また、空气中で乾燥する場合は、湿度を少なくとも70%以下とすると、乾燥時間を短縮できて好ましい。続いて、溶剤の沸点以上（酸素が体積比1%以上存在する雰囲気下では、カーボンナノ

チューブの酸化を防止するために沸点以上沸点+100℃以下が好ましく、酸素が体積比1%未満の雰囲気下では、沸点以上沸点+300℃以下が好ましい)でガラス基板101を加熱し、余分な溶剤を乾燥した。このようにしてカーボンナノチューブを主成分とする微粒子皮膜103を形成した。

【0078】次に、微粒子皮膜103の均一性を評価した。微粒子皮膜103周辺の傾斜部を除くため、皮膜端部から10%内側から中央部で皮膜の膜厚を測定したところ、平均値: 5.4 μm 、分布: $\pm 10\%$ であった。また、微粒子皮膜103表面をTOF-SIMS(タイム・オブ・フライト2次イオン質量分析法)により分析したところ、カーボンナノチューブ表面に静電的に吸着していると思われる双極性非プロトン溶剤(この場合、アセトニトリル)分子の成分が確認できた。また、微粒子皮膜103をガスクロマトグラフ法によって評価したところ、分散に使用した双極性非プロトン溶剤(この場合、アセトニトリル)分子を検出することができ、イオンクロマトグラフ法では、微粒子皮膜103からアンモニウムイオンおよび硝酸イオンを検出できた。これらは、乾燥時にアセトニトリル分子が分解したためと思われる。

【0079】以上のような手法によって、第1の導電性電極102上にカーボンナノチューブ皮膜からなる微粒子皮膜103が形成され、電子放出素子100が形成される。

【0080】この電子放出素子100を陰極とし、それに対向するように、ガラス基板104上に第2の導電性電極105としてITO、 SnO_2 、 ZnO などからなる透明電極、および蛍光体層106(例えば、 $\text{ZnO}:\text{Zn}$)を積層した陽極基板150を配置する。ここで、蛍光体層106は、双極子モーメントが $1 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$ 以上の双極性非プロトン溶剤(例えば、(表1)に挙げたジメチルホルムアミド)に粒径3 $\mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の蛍光体粒子を超音波分散して得られたペーストを、インクジェットやラインジェットあるいはスクリーン印刷によって塗布、乾燥したものである。また、この時、従来の蛍光体ペースト作製時に溶媒として使用しているラッカー(酢酸ソアミルと硝化綿を混合したもの)に比べて、双極性非プロトン溶剤を用いた場合は、蛍光体粒子の分散が容易で、ダマ(粒子が凝集して出来る塊)の形成が無く、ノズルの詰まりも無く均一な印刷ができることを確認した。カーボンナノチューブやグラファイトナノファイバーと同様に蛍光体粒子も、粒径が5 $\sim 20 \mu\text{m}$ と小さく、また形状も板状や不定形状と凝集しやすい性質を持っているために、双極性非プロトン溶剤を用いた効果が高かったものと思われる。

【0081】このようにして、電界放出型面発光装置1000を構成した。但し、電子放出素子(陰極)100と陽極基板(陽極)150との距離は2mmとした。

【0082】上記のような電子放出素子100と陽極基板150との間を真空状態にし、さらに直流電源107を使ってバイアス電圧を電子放出素子100と陽極基板150との間に印加する。その結果、直流電源107の電圧が約3kVのバイアス条件下で、微粒子皮膜103の表面から真空中に電子が放出され、さらに電子が加速されて蛍光体層106と衝突し、蛍光体層106が緑青色に発光するのを観測することができた。また、電子放出素子100と陽極基板150との間に流れる電流も100 μA と大きく、時間変動も $\pm 5\%$ 以下と小さく安定していることが確認できた。また、発光は微粒子皮膜103の形状と同一で、かつ発光の輝度分布は $\pm 8\%$ 以下であった。但し、肉眼ではこの輝度分布は認識できず、発光パターンの均一性は優れていた。また、微粒子皮膜103形成後、その表面を布もしくはブラシなどで擦ることにより、電子放電素子100の電子放出特性はさらに改善できることも確認できた。

【0083】比較のために上記の電子放出素子100の微粒子皮膜103を実施の形態1で作製した分散液Cを使って上記と同様に形成し、他の構成要素は電子放電素子100と全く同様にして比較用電子放出素子

(A)を作製した。そして、この時の微粒子皮膜103の均一性を上記と同様に調べたところ、平均値: 5.2 μm 、分布: $\pm 7.5\%$ であった。この比較用電子放出素子(A)に付いて上記と同様に電子放出特性を調べたところ、直流電源107の電圧を約4kVにして初めて電子放出を確認でき、動作電流も70 μA と小さく、電流の時間変動も $\pm 2.5\%$ であった。また、発光パターンは一部発光していない領域があり、輝度分布は非常に悪かった。このように、比較用電子放出素子(A)では、微粒子皮膜103の均一性が悪く輝度分布も悪くなったとともに、精製も不十分のため動作電圧が高くなり、動作電流が減少し、その時間変動も悪かった。

【0084】(実施の形態6)実施の形態1にて作製した分散液H~Kについて、実施の形態5と同様に電界放出型面発光装置1000を構成したところ、実施の形態5と同様に低動作電圧、高動作電流、低電流変動、均一な輝度分布を確認できた。

【0085】(実施の形態7)実施の形態1にて作製した分散液G~Kについて、実施の形態4の手順bに従って精製した分散液を使い、実施の形態5と同様に電界放出型面発光装置1000を構成したところ、実施の形態5と同様に低動作電圧、高動作電流、低電流変動、均一な輝度分布を確認できた。

【0086】(実施の形態8)実施の形態2にて作製した分散液S~Wについて、精製は行わずにそのまま使用して実施の形態5と同様に電界放出型面発光装置1000を構成したところ、実施の形態5と同様に低動作電圧、高動作電流、低電流変動、均一な輝度分布を確認できた。

【0087】（実施の形態9）実施の形態7において、カーボンナノチューブの代わりに炭素繊維やグラファイト粒、あるいはダイヤモンド粒（粒径：10nm～5μm）を使用したところ、実施の形態7と同様の結果が得られた。

【0088】（実施の形態10）実施の形態7において、カーボンナノチューブの代わりに、炭素、Siまたはホウ素の窒化物または酸化物からなるナノチューブや金属硫化物からなるナノチューブを使用したところ、実施の形態7と同様の結果が得られた。

【0089】（実施の形態11）図2（a）は、本発明の第11の実施形態に係わる電子放出素子200、およびそれを用いた電界放出型画像表示装置2000である。以下に、図2（a）を参照しながら、電子放出素子200、電界放出型画像表示装置2000の構成や製造方法を説明する。

【0090】本第11の実施形態の電子放出素子200の製造にあたっては、まず支持部材としてのガラス基板201上に第1の導電性電極202を形成する。但し、第1の導電性電極202は真空蒸着法あるいはスパッタ法により形成する際に、適切なパターンのマスクを使用するかフォトリソグラフ技術によって2000本の互いに電気的に絶縁された矩形の電極パターンとして形成した。次に、実施の形態5と同様にしてカーボンナノチューブ分散液を第1の導電性電極202上に滴下乾燥して、カーボンナノチューブの皮膜からなる微粒子皮膜203を形成し、電子放出素子200を構成する。但し、この時の分散液の滴下方法は、インクジェット（懸濁液を加圧して細い開口を持ったノズルより液滴を飛ばす方式）のノズル（開口径：約30μm）を使って各微粒子皮膜203の形成において分散液を10滴ずつ吐出するというものである。

【0091】この電子放出素子200を陰極とし、それに対向するようにガラス基板204上に第2の導電性電極205としてITO、SnO₂、ZnOなどからなる透明電極、および蛍光体層206を形成した陽極基板250を配置する。但し、第2の導電性電極205は真空蒸着法あるいはスパッタ法により形成する際に、第1の導電性電極202とは互いに直交する方向に、適切なパターンのマスクを使用するかフォトリソグラフ技術によって1100本の互いに電気的に絶縁された矩形の電極パターンとして形成した。また、蛍光体層206も同様に、上に挙げた双極性非プロトン性溶剤に分散して作製した蛍光体ペーストを第2の導電性電極205上に、ラインジェットによる印刷あるいはスクリーン印刷にて形成した。微粒子皮膜203は、第1の導電性電極202と第2の導電性電極205が交差する領域に、各々配置される。このようにして電界放出型画像表示装置2000を構成した。但し、電子放出素子（陰極）200と陽極基板（陽極）250との距離は2mmとした。また、

陽極基板（陽極）250側より見た電子放出素子（陰極）200の様子を図2（b）に示す（第2の導電性電極205の配置を分かりやすくするために破線で示す）。微粒子皮膜203の1つの大きさはおよそ150μm径であり、1つの微粒子皮膜203がこの電界放出型画像表示装置2000では1つの画素に相当する。

【0092】電子放出素子200と陽極基板250間を真空状態とし、第1の導電性電極202と第2の導電性電極205との間に直流電源207によって電圧を印加したところ、4kVで全面発光した。1つの画素欠陥も無かった。

【0093】次に比較のために、電子放出素子200の微粒子皮膜203を、実施の形態1で作製した分散液C～Fを実施の形態3の手順aによって精製し、それを使って上記と同様にして形成し、他の構成要素は電界放出型画像表示装置2000と全く同様にして比較用電界放出型画像表示装置（A）を作製した。この場合、微粒子皮膜203の形成時にインクジェットのノズルが時々詰まる不具合があった。また、できあがった画像表示装置で画像表示のテストをしたが、発光しない画素が2～4割ほど有り、動作電圧も6kV以上と高かった。

【0094】また、NOやNO₂やアンモニアなどの窒素化合物ガス分子を吸着するゲッター材（例えば、蒸発させる必要のないジルコニウム合金の使用が好ましい）を電界放出型画像表示装置2000内に配置することにより、輝度半減寿命が2倍以上に改善することが確認できた。これらのガス分子は、蛍光体層206や微粒子皮膜203中に双極性非プロトン溶剤の分解物として含まれ、電界放出型画像表示装置2000の動作中に、真空中に放出拡散されて、電子衝突によってラジカルあるいはイオンとなり、ナノチューブ表面との化学反応あるいはその表面にイオン衝撃を与え、電子放出特性を劣化させる要因となる。これらのガス分子を取り込み、除去するゲッターを電界放出型画像表示装置2000内に配置することにより、寿命が改善したものと思われる。

【0095】（実施の形態12）図3は、本発明の第12の実施形態に係わる電子放出素子300、およびそれを用いた固体真空デバイス3000の概略構成図である。以下に、図3を参照しながら、電子放出素子300や固体真空デバイス3000の構成や製造方法を説明する。

【0096】まず、支持部材としてガラス基板301上に、第1の導電性電極302としてAl、Al-Li合金、Mg、Mg-Ag合金、Au、Pt、Ag、Fe、Ni、Cu、Cr、W、Mo、TaまたはTiなどの金属薄膜をスパッタ法あるいは真空蒸着法により、厚さ約0.01μm～約100μm、典型的には約0.05μm～約1μmに形成する。続いて、第1の導電性電極302上にAl₂O₃等からなるセラミックスやSiO₂、Si₃N₄などの誘電体スペーサ303（厚さ：2

0 μm ~200 μm)をスパッタ法または化学気相成長(CVD)法により形成する。次に、第1の導電性電極302と同様にしてグリッドとなる引き出し電極304(厚さ:0.1 μm ~200 μm)を順次積層した後、フォトリソグラフ法またはリフトオフ法を用いて引き出し電極304の一部を除去して開口部305を形成し、この開口部305の誘電体スペーサ303を除去した。開口部の大きさはおよそ100 μm ×200 μm である。

【0097】次に、実施の形態5と同様にしてカーボンナノチューブ分散液を開口部305から第1の導電性電極302上に滴下乾燥して、ナノチューブの皮膜からなる微粒子皮膜306を形成し、電子放出素子300が構成される。

【0098】この電子放出素子300を陰極とし、それに対向するようにガラス基板307上に第2の導電性電極308としてITO、SnO₂、ZnOなどからなる透明電極を形成した陽極基板350を配置する。これによって固体真空デバイス3000を構成する。但し、電子放出素子300と陽極基板350との間は封止材309によって真空封止されており、電子放出素子(陰極)300と陽極基板(陽極)350との距離は1mmとした。本第12の実施の形態では、ガラス基板301、307と封止材309とで真空容器を構成している。

【0099】上記のような固体真空デバイス3000において、直流電源310を使って電子放出素子300と陽極基板350との間に5~10kVのバイアス電圧を印加し、第1の導電性電極302と引き出し電極304との間の直流電源311を変化させることで、電子放出素子300と陽極基板350との間に流れる電流を制御できることが確認された。

【0100】なお、本第12の実施の形態では、三極管タイプの固体真空デバイスについて説明したが、引き出し電極304の無い二極管または複数の引き出し電極を配置した四極管以上の多極管タイプの固定真空デバイスも当然のことながら形成できる(つまり、二極管では、引き出し電極304および誘電体スペーサ303が無い状態でダイオードとしての特性を示すものあり、多極管の場合は極数に応じて引き出し電極304および誘電体スペーサ303を積層した構造となり、マルチゲートのトランジスタとして動作特性を示す)。

【0101】(実施の形態13)図4は、本発明の第13の実施形態に係わる電子放出素子400、およびそれを使用した電界放出型画像表示装置4000の概略構成図である。

【0102】本第13の実施形態の電子放出素子400の製造にあたっては、先ず支持部材としてのガラス基板401上に第1の導電性電極402を形成する。但し、第1の導電性電極402は真空蒸着法あるいはスパッタ法により形成する際に、適切なパターンのマスクを使用

するかフォトリソグラフ技術によって2000本の互いに電氣的に絶縁された矩形の電極パターンとして形成した。次に、実施の形態12と同様にして第1の導電性電極402上に開口部403を設けたA12O₃等からなるセラミックスやSiO₂、Si₃N₄などの誘電体スペーサ404(厚さ:20 μm ~200 μm)および引き出し電極405を構成した。但し、引き出し電極405は、真空蒸着法またはスパッタ法にて形成する際、第1の導電性電極402とは直交する方向に所定のパターンのマスクを使用するかフォトリソグラフ技術によって1100本の電氣的に絶縁された矩形の電極パターンとして形成した。また、開口部403を、第1の導電性電極402と引き出し電極405が交差する部分に1つつ形成し、結果的に2次元アレイ状に1100×2000個配列した。開口部403の1つの大きさはおよそ100 μm ×150 μm である。次に、実施の形態5と同様にしてカーボンナノチューブ分散液を開口部403から第1の導電性電極402上に滴下乾燥して、カーボンナノチューブの皮膜からなる微粒子皮膜406を形成し、電子放出素子400を構成する。但し、この時の分散液の滴下方法は、インクジェット(懸濁液を加圧して細い開口を持ったノズルより液滴を飛ばす方式)のノズル(開口径:約30 μm)を使って各開口部403に分散液を10滴ずつ吐出するというものである。

【0103】この電子放出素子400を陰極とし、それに対向するようにガラス基板408上に第2の導電性電極409としてITO、SnO₂、ZnOなどからなる透明電極、および実施の形態11と同様にして蛍光体層410を形成した陽極基板450を配置する。R、G、B各色ごとに電界放出型画像表示装置4000を構成する。但し、電子放出素子(陰極)400と陽極基板(陽極)450との距離は2mmとした。また、陽極基板(陽極)450側より見た電子放出素子(陰極)400の開口部403の様子を図4(b)に示す(第1の導電性電極402の配置を分かりやすくするために破線で示す)。

【0104】電子放出素子400と陽極基板450間を真空状態とし、第1の導電性電極402と第2の導電性電極409との間に直流電源411によって、7~10kVの電圧を印加し、第1の導電性電極402と引き出し電極405間に直流電源412を接続した。直流電源412の電圧を増減することにより、蛍光体層410の発光の明るさが変化することを確認した。1つの開口部403当たり、電界放出電流を0から2 μA まで変化させるのに、引き出し電極405の電圧変化はおよそ100Vと非常に低動作電圧であった。これにより微粒子皮膜406から放出する電子の数を引き出し電極405によって制御できることを確認した。次に、1つの開口部403が電界放出型画像表示装置4000の1つの画素として動作するように、各第1の導電性電極402と各

引き出し電極405に順に電圧を印加していき、16msの間に全微粒子皮膜406にそれぞれ所定の電圧が一通り印加されるようにすると、蛍光体層410からの発光はモノクロ画像を表示した。

【0105】なお、本第13の実施の形態ではモノクロ画像を表示したが、蛍光体層410として1つ1つの微粒子皮膜406に対応してR(赤)、G(緑)、B(青)を発色する蛍光体を配置させたものを使用すればカラー画像を表示できる。また、蛍光体の発光輝度をより高めるために、蛍光体層410の発光をガラス基板408側に厚めの反射層(例えば、 $0.05\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の厚みでAl層)を蛍光体層410の上に積層してもよい。また、この反射層は蛍光体層410の帯電防止としての機能も有する。

【0106】電界放出型画像表示装置4000において、微粒子皮膜406を実施の形態6~10と同じものに置き換えた場合についても上記と同様に調べたところ、低動作電圧で画像表示できることを確認した。

【0107】次に比較のために、電子放出素子400の微粒子皮膜406を、実施の形態1で作製した分散液C~Fを実施の形態3の手順aによって精製し、それを使って上記と同様にして形成し、他の構成要素は電界放出型画像表示装置4000と全く同様にして比較用電界放出型画像表示装置(A)を作製した。この場合、微粒子皮膜406の形成時にインクジェットのノズルが時々詰まる不具合があった。また、できあがった画像表示装置で画像表示のテストをしたが、発光しない画素が2~4割ほど有り、動作電圧も200V以上と高かった。

【0108】以上の実施の形態5~13に於て、陽極-陰極間への電圧印加手段として直流電源を使用したのが、交流電源でも、直流電圧を重ねた交流電圧、あるいは交流電源に半波整流回路や全波整流回路を設けたものでも良い。

【0109】また、上記の実施の形態5~13に於て、ガラス基板101、104、201、204、301、307、401、408は、例えば耐熱性ガラス(パイレックス(登録商標)ガラス、コーニング#7740、#7059など)や石英基板、あるいは各種セラミックス材料(アルミナなど)、各種ガラスセラミックス(グリーンシート)からなる基板を使用することができる。

【0110】実施の形態12、13における誘電体スペーサ303、404には、Al₂O₃等からなるセラミックスやSiO₂、Si₃N₄などの他にガラスやガラスセラミックスなども使用できる。また、実施の形態5~11の電子放出素子においても陰極-陽極間の距離を保つために上記の材料から構成されるような誘電体スペーサを使用してもよい。

【0111】当然のことであるが、CRTや蛍光表示管等に使用される蛍光体層形成に、本発明の蛍光体ペーストを使用すれば、上記と同様な効果が得られる。

【0112】(実施の形態14)図5は、本発明の第14の実施形態に係わるAC型プラズマディスプレイパネル500の断面斜視図である。このプラズマディスプレイパネル500は、表示面側ガラス基板501上にITOまたは酸化スズ(SnO₂)などの透明導電性材料からなる表示電極502および銀(Ag)厚膜(厚み: $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$)、アルミニウム(Al)薄膜(厚み: $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)またはCr/Cu/Cr積層薄膜(厚み: $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)で構成されたバス電極503を順次積層し、さらに酸化鉛(PbO)または酸化ビスマス(Bi₂O₃)または酸化燐(PO₄)を主成分とする低融点ガラス(厚み $20\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$)からなる誘電体層504をスクリーン印刷によって形成されている。次に、誘電体層504をプラズマによる損傷から保護するMgOからなる保護層505(厚み: $100\text{nm}\sim 1000\text{nm}$)が電子ビーム蒸着法あるいは反応性スパッタ法により形成されている。以上のようにして表示面側の基板を構成した。

【0113】一方、背面側のガラス基板506上には銀(Ag)厚膜(厚み: $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$)、アルミニウム(Al)薄膜(厚み: $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)またはCr/Cu/Cr積層薄膜(厚み: $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$)からなるアドレス電極507、隔壁508、カラー表示のための3色(赤:R、緑:G、青:B)の蛍光体層509R、509G、509Bを順次積層して設けられている。隔壁508によって放電空間510がライン方向にサブピクセルSU毎に区画され、かつ放電空間510の間隙寸法が所定の一定値をとるようになっている。ここでの1つの画素(ピクセル)は、ライン方向に並んでR、G、Bの各色で発光する3つのサブピクセルSUで構成されている。ここで、各蛍光体層509は、上に挙げた双極性モーメントが $1\times 10^{-29}\text{C}\cdot\text{m}$ 以上の双極性非プロトン溶剤(例えば、(表1)に挙げたジメチルホルムアミド)に蛍光体粒子を分散して得られたペーストを、インクジェットやラインジェットあるいはスクリーン印刷によって塗布、乾燥したものである。また、この時、従来の蛍光体ペースト作製時に溶媒として使用している分散媒(1, 2, 6-ヘキサントリオールやポリプロピレングリコールなど)に比べて、双極性非プロトン溶剤を用いた場合は、蛍光体粒子の分散が容易で、ダマ(粒子が凝集して出来る塊)の形成が無く、ラインジェットの場合、ノズルの詰まりが無く均一な印刷ができ、スクリーン印刷の場合もメッシュ詰まりが無く均一な印刷ができることを確認した。プラズマディスプレイパネルに使用される蛍光体は、電界放出型画像表示装置やCRTに使用されるものに比べて粒径が $1\sim 5\mu\text{m}$ とより小さく、より凝集しやすい性質を持っているために、双極性非プロトン溶剤を用いた効果がより高い。蛍光体材料としては、例えば、R用として(Y、Gd)B₂O₃:Eu³⁺、G用としてはZn₂SiO₄:Mn、

B用としては、 $3(\text{Ba}, \text{Mg})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ が使用される。

【0114】また、アドレス電極507上蛍光体層509下には酸化鉛(PbO)または酸化ビスマス(Bi_2O_3)または酸化燐(PO_4)を主成分とする低融点ガラス(厚み $5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$)からなる下地誘電体層(図示せず)を形成してもよい。下地誘電体層は、蛍光体層109R、G、Bの密着性を改善するものであり、無いとプラズマディスプレイパネルが動作しないというものではない。

【0115】上記のようにして得られた表示面側ガラス基板501と背面側ガラス基板506を、表示電極502とアドレス電極507とが互いに直交するように隔壁508を介して対向させ、周囲を気密封止し、放電空間510内に Ne と Xe の混合ガスからなる放電ガスを所定の圧力および混合比で充填し、AC型プラズマディスプレイパネル(1)500を作製した。

【0116】比較のために、上記のAC型プラズマディスプレイパネル(1)500において、蛍光体層509形成時に、従来の分散媒を使用したペーストを使って形成し、他の構成要素はプラズマディスプレイパネル

(1)500と全く同様にして比較用プラズマディスプレイパネル(A)を作製した。

【0117】プラズマディスプレイパネル(1)および比較用プラズマディスプレイパネル(A)について、動作させて画像評価を行った。その結果、プラズマディスプレイパネル(1)は、輝度、コントラスト、動作電圧が画面内で $\pm 10\%$ と非常に均一であったが、比較用プラズマディスプレイパネル(A)は $\pm 25\%$ であり良くなかった。

【0118】このようにプラズマディスプレイパネル(1)が優れていた理由は、蛍光体粒子を均一に分散したペーストを使用することにより、蛍光体層509を均一な厚さで形成できたためである。一方、比較用プラズマディスプレイパネル(A)は、蛍光体層509の厚みにむらがあり不均一になったと思われる。また、比較用プラズマディスプレイパネル(A)には、蛍光体層509のとぎれが所々にあり、商品としてはNGであった。また、プラズマディスプレイパネル(1)、比較用プラズマディスプレイパネル(A)をそれぞれ100台ずつ作り、蛍光体層509のとぎれによる歩留まり評価を行ったところ、プラズマディスプレイパネル(1)は98%、比較用プラズマディスプレイパネル(A)は20%であった。

【0119】また、 NO や NO_2 やアンモニアなどの窒素化合物ガス分子を吸着するゲッター材(例えば、蒸発させる必要のないジルコニウム合金の使用が好ましい)をプラズマディスプレイパネル(1)内に配置することにより、輝度半減寿命が2倍以上に改善することが確認できた。これらのガス分子は、プラズマディスプレイパ

ネル動作中に、蛍光体層509中に含まれる双極性非プロトン溶剤の分解物として存在し、放電空間510中に放出拡散し、放電特性を劣化させる要因となる。これらのガス分子を取り込み、除去するゲッターをパネル内に配置することにより、寿命が改善したものと思われる。

【0120】当然のことであるが、ここに述べたAC型だけでなく、DC型のプラズマディスプレイパネルにも本発明による蛍光体ペーストを使用することは有効であり、プラズマディスプレイパネルの他に、フォトルミネセンスで発光する蛍光ランプの蛍光体層形成にも有効である。

【0121】(実施の形態15)図6は、本発明の第15の実施の形態に係わる液晶表示装置の断面図である。図6に示した液晶表示装置は、アクティブマトリクス型(以下、AMLCDと称する)ものである。AMLCDとは、液晶層を駆動するための薄膜トランジスタ(以下、TFTと称する)もしくはダイオード、金属/絶縁体/金属(MIM)素子などの能動素子を各画素に配置したものである。但し、図6ではTFTを使用した例を示す。非晶質シリコンや多結晶シリコンからなる半導体層601を用いたTFTを透明絶縁性基板(例えば、ホウ珪酸ガラス基板または石英基板またはポリイミド基板など)602上にマトリクス状に配列したものである。

【0122】TFTの形成は、先ず透明絶縁性基板602上にゲート電極603、ゲート絶縁膜604、半導体層601、半導体保護層605を形成し、パターニングを行う。次にオーミック性を改善するためにn型半導体層606を介在させた後、ソース電極607、ドレイン電極608を一括形成し、最後に透明電極609を形成してTFTを完成させる。その後、有機ポリマー(例えば、ポリイミドまたはポリビニルアルコールなど)からなる配向膜610を $0.01 \sim 0.5\mu\text{m}$ 厚で塗布形成した。

【0123】次に、レーヨンまたは綿からなるラビング布を巻き付けたドラムを回転させ、配向膜610の表面を所定の方向にラビング処理した。もう一方の透明導電性基板611には対向電極612と遮光用のブラックマトリクス613を設け、同様に配向膜614を塗布形成しラビング処理を行うが、このラビングは先の透明絶縁性基板602の場合とは 90° 回転した方向に行った。その後、粒径 $4\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ のスペーサ615(シリカまたは樹脂からなるビーズ、またはファイバーロッド)を上記の双極性非プロトン性溶媒(例えば、 γ -ブチロラクトン)に分散した分散液をどちらかの基板の配向膜上に霧吹きまたはスプレーで塗布し、スペーサ615をばらまく。透明絶縁性基板602と透明導電性基板611をスペーサ615を挟んで張り合わせ、図6に示すように両基板間にネマティック液晶618を封入し、両基板の外側に偏光板616、617を配置し、液晶表

示装置(1)を作製した。また、これとは別に、スペーサ615を従来の分散媒(エチルアルコールまたはイソプロピルアルコール)を使って分散させた分散液をスプレーしてスペーサ615を分散した場合の比較用液晶表示装置(A)も作製した。

【0124】液晶表示装置(1)および比較用液晶表示装置(A)について、動作させて画像評価を行った。その結果、液晶表示装置(1)では、表示画像が均一で問題はなかったが、比較用液晶表示装置(A)ではスペーサ615の凝集による配向欠陥がところどころに見られ、コントラストが25%落ちていた。

【0125】このように液晶表示装置(1)が優れていた理由は、スペーサが均一に分散した分散液を使用することにより、スペーサ615を均一にばらまくことができたためである。一方、比較用液晶表示装置(A)は、分散液でのスペーサの分散が良くなかったために凝集したものがばらまかれ、均一にスペーサ615の分散ができなかったためである。

【0126】ここで、ネマティック液晶を使用した液晶表示装置を作製したが、強誘電体液晶や垂直配向液晶を使用した場合は、 $0.8\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ とより小さくて凝集しやすいスペーサ615を使用するので、分散液に双極性非プロトン溶剤を使用することは、より効果的である。

【0127】以上から分かるように、本発明の微粒子分散液は微粒子が均一に分散でき、その分散液を使えば効率がよく、しかも純度の高い微粒子の精製ができ、またこの分散液を使用すれば均一な微粒子皮膜が形成でき、この皮膜を用いた電子放出素子およびそれを用いた面発光装置、画像表示装置、固体真空デバイス、プラズマディスプレイパネル、液晶表示装置は低動作電圧で、電子を安定に、かつ高効率に放出できるとともに、均一性に優れている。しかも、印刷時にノズルが詰まることがなく、容易に、低コストで製造できる。

【0128】

【発明の効果】本発明によれば、粒径が小さい、あるいは形状に異方性を有する凝集し易い微粒子を均一に分散し、かつ不純物の少ない分散液が得られ、印刷手法のような簡便な手法で均一な微粒子皮膜を形成でき、さらにこのように形成された微粒子皮膜を冷陰極部材、蛍光体層、スペーサとして適用することにより、低動作電圧で、動作電流が大きく、安定性および均一性に優れた電子放出素子、面発光装置、画像表示装置、固体真空デバイス、プラズマディスプレイパネル、液晶表示装置を提供できる。この電子放出素子、面発光装置、画像表示装置、固体真空デバイス、プラズマディスプレイパネル、液晶表示装置は、製造容易で高歩留まりであり低コストで製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態における電子放出素

子、およびそれを用いて構成される電界放出型面発光装置の構成を模式的に示す図

【図2】本発明の第11の実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される電界放出型画像表示装置の構成を模式的に示す図

【図3】本発明の第12の実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される固体真空デバイスの構成を模式的に示す図

【図4】本発明の第13の実施形態における電子放出素子、およびそれを用いて構成される電界放出型画像表示装置の構成を模式的に示す図

【図5】本発明の第14の実施形態におけるプラズマディスプレイパネルの構成を模式的に示す図

【図6】本発明の第15の実施形態における液晶表示装置の構成を模式的に示す図

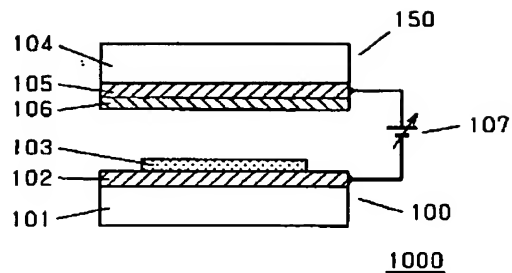
【符号の説明】

101, 104, 201, 204, 301, 307, 401, 408 ガラス基板(支持部材)
 102, 202, 302, 402 第1の導電性電極
 103, 203, 306, 406 微粒子皮膜
 105, 205, 308, 409 第2の導電性電極
 106, 206, 410 蛍光体層
 107, 207, 310, 311, 411, 412 直流電源
 100, 200, 300, 400 電子放出素子
 150, 250, 350, 450 陽極基板
 1000 電界放出型面発光装置
 2000, 4000 電界放出型画像表示装置
 3000 固体真空デバイス
 304, 405 引き出し電極
 303, 404 誘電体スペーサ
 305, 403 開口部
 309 封止材
 500 プラズマディスプレイパネル
 501, 506 ガラス基板
 502 表示電極
 503 バス電極
 504 誘電体層
 505 保護層
 507 アドレス電極
 508 隔壁
 509 蛍光体層
 510 放電空間
 601 半導体層
 602 透明絶縁性基板
 603 ゲート電極
 604 ゲート絶縁膜
 605 半導体保護層
 606 n型半導体層
 607 ソース電極

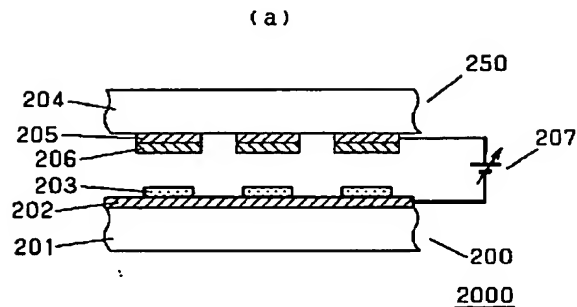
608 ドレイン電極
609 透明電極
610, 614 配向膜
611 透明導電性基板
612 対向電極

613 ブラックマトリクス
615 スペース
616, 617 偏光板
618 ネマティック液晶

【図1】

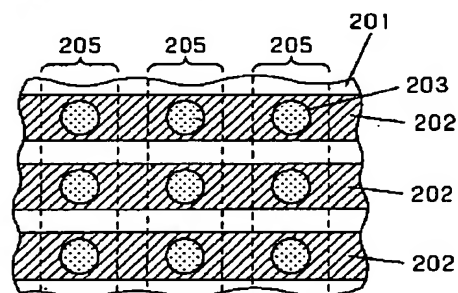


【図2】

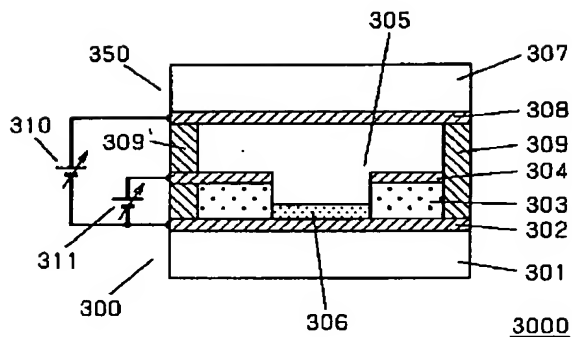


(b)

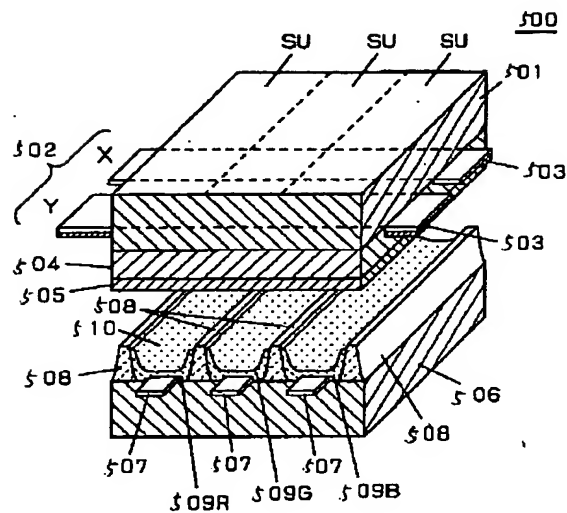
(隔壁250側より陰極200を見た図)



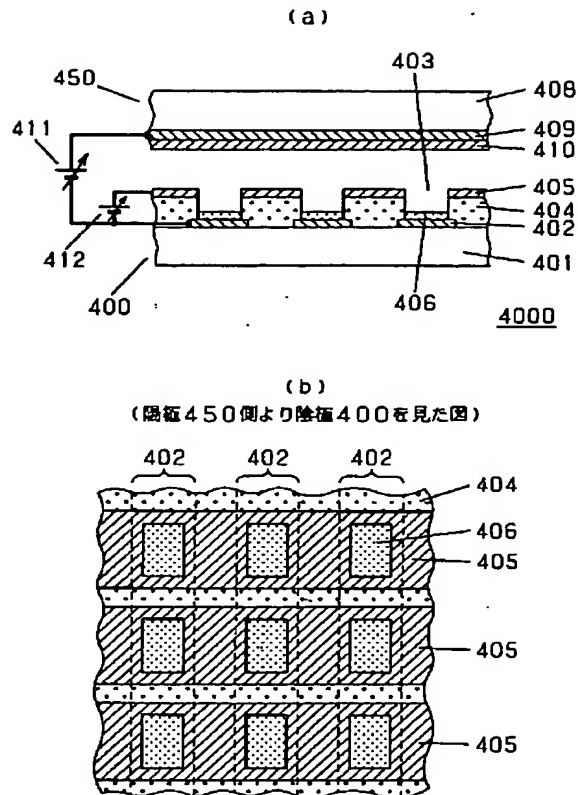
【図3】



【図5】

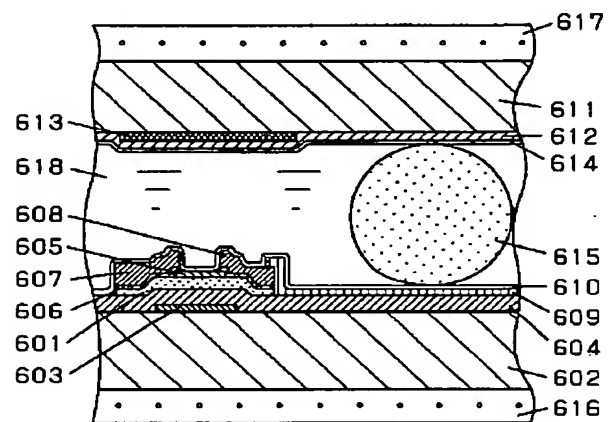


【図4】



【図6】

601 半導体層
602 透明絶縁性基板
603 ゲート電極
604 ゲート絶縁膜
605 半導体保護層
606 n型半導体層
607 ソース電極
608 ドレイン電極
609 透明電極
610, 614 配向膜
611 透明導電性基板
612 対向電極
613 ブラックマトリックス
615 スペース
616, 617 偏光板
618 ネマティック液晶



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

B 4 1 M 5/00
B 8 2 B 1/00
3/00
C 0 9 D 11/00

F I

B 8 2 B 1/00
3/00
C 0 9 D 11/00
B 4 1 J 3/04

テーマコード(参考)

4 J 0 3 9

1 0 1 Y

(72) 発明者 白鳥 哲也

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 黒川 英雄

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考)

2C056 FB01 FC01

2H086 BA54 BA55 BA59 BA60 BA62

4G046 CB01 CC06 CC08

4G065 AA02 AA05 AA08 AA10 AB02X

AB09X AB16X AB18X AB21X

BA07 BB01 CA11 DA09 FA01

4G075 AA24 AA27 BB01 BB02 BB05

BB07 BB08 CA23 CA51 ED01

FC02

4J039 BA02 BA18 BA20 BA24 BC02

BC03 BC36 BC37 BC47 BC54

BE01 BE02 BE12 CA04 CA07

EA41 EA46 GA24